

## 超高分子量メタロセンポリエチレンの物性

稲	富		敬 <sup>*1</sup>
長	谷	彩	樹 <sup>*1</sup>
池	田	隆	治 <sup>*1</sup>
若	林	保	武 <sup>*1</sup>
阿	部	成	彦 <sup>*2</sup>

### Physical Properties of Ultra-high Molecular Weight Metallocene Polyethylenes

Kei INATOMI  
Saiki HASEGAWA  
Ryuji IKEDA  
Yasutake WAKABAYASHI  
Shigehiko ABE

Physical properties of ultra-high molecular weight polyethylenes prepared with metallocene catalyst (m-UHMWPE) were investigated. The m-UHMWPEs have weight average molecular weight (Mw) of  $3.1 \times 10^6$  and  $7.2 \times 10^6$  and molecular weight distribution of these m-UHMWPEs are about 3, respectively. These m-UHMWPEs show high tensile strengths compared with that of conventional UHMWPE prepared with Ziegler-type catalyst (z-UHMWPE). On the basis of transmission electron microscopic (TEM) observation, the lamellar thickness(=30 ~ 42nm) of m-UHMWPE(Mw= $7.2 \times 10^6$ ) is much higher than that(=17 ~ 27nm) of z-UHMWPE.

#### 1. 緒言

分子量 100 万以上のポリエチレン (PE) は、溶融粘度が極めて高く、また、エンジニアリングプラスチックにも匹敵する耐衝撃性、自己潤滑性、耐摩耗性を有し、耐光性、耐薬品性等にも優れることから、通常の分子量 (5 万 ~ 30 万) のポリエチレンとは区別して、超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) として分類されている。超高分子量ポリエチレンは、これらの特性を活かし、ベアリング、ローラー等の摺動部材、義肢、人工関節、スキーのソール、保護具、ロープ、及び電池セパレータ等に用いられている。

超高分子量 PE の特有の物性の発現は、数平均分子量が高く、分子末端が少ないことに起因していると考えられる<sup>1)</sup>。例えば、超高分子量 PE のゲル紡糸繊維

の紡糸工程においては、数平均分子量が高いことにより、結晶間をつなぐネットワークを形成することができる。このため、延伸倍率 30 倍を超える超延伸が可能となり、高強度化を達成している<sup>2)</sup>。

また、超高分子量 PE は、耐衝撃性に優れており、一般的な試験条件のアイゾット衝撃試験で破壊しない<sup>3)</sup> など、耐衝撃性に優れていることが知られている。結晶間を結び付けるタイ分子数が多くなると耐衝撃性が向上する<sup>4), 5)</sup> と言われているが、超高分子量ポリエチレンは、通常のポリエチレンの 10 倍以上の長い分子鎖ゆえに、タイ分子の生成確率が高くなることが考えられる。

超高分子量 PE は人工関節の白蓋部品など、耐摩耗性を要求される用途に使われている。これは、分子量 300 万以上の超高分子量ポリエチレンが、分子量 10 万のポリエチレンの 5 倍近い耐摩耗性 (摩耗試験において摩耗量が 1/5) を有しているように、耐摩耗性は

\* 1 高分子材料研究所 高性能材料グループ

\* 2 本社 研究企画部

分子量に依存するからである。

現在、市販されている超高分子量ポリエチレンは、塩化マグネシウム系の担体に塩化チタン化合物を担持させたチーグラ系触媒を用いて製造されている。チーグラ系触媒は複数の活性種が存在しており、生成PEの分子量分布が広く、分子量分布の指標である重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)は10に近い。一方、同等の重量平均分子量ならば、分子量分布が狭い方が、数平均分子量が高く、分子末端(数平均分子量(Mn)に反比例)が少なくなる。このことから、分子量分布が狭い超高分子量PEは、分子量分布が広い従来の超高分子量PEと比較して、物性面で有利となることが期待される(その一方、加工は困難になる懸念がある)。そこで、本報告では、分子量分布が狭いポリエチレンが得られるメタロセン触媒を用いて、分子量の異なる超高分子量PEを合成し、その熔融延伸特性、引張特性等を既存のチーグラ系の超高分子量PE(z-UHMWPE)と比較した。

## 2. 実験

### [1] 評価樹脂

メタロセン触媒の存在下、エチレンホモ重合を行い、分子量が異なる超高分子量PE(m-UHMWPE)を作製した。重量平均分子量(Mw)は $3.1 \times 10^6$ 、 $7.2 \times 10^6$ である。また、比較のため、チーグラ触媒で製造された超高分子量PE(z-UHMWPE、Mw =  $2.0 \times 10^6$ )を評価した。

### [2] 分子量、分子量分布の測定(GPC)

超高分子量PEのMw、Mn、およびMw/Mnは、高温GPC(=Gel Permeation Chromatography)により測定した。分子量の検量線は、分子量既知のポリスチレン試料を用いて校正した。なお、分子量はQファクター(ポリマー鎖を伸ばしたときの1Å当たりの分子量)を用いてポリエチレンの分子量に換算し値を求めた。

### [3] 物性評価用サンプルの作製

熔融延伸、引張試験等の評価を行うためのダンベル型試験片は、超高分子量PEパウダーをプレス成形したシート(厚さ0.3mm)から切り出して作製した。プレスシートは以下の方法で作製した。まず、所定の温度にて、圧力0.1MPaで4分間、予備プレスした後、20MPaで6分間、熔融プレスした。プレス温度は、Mw =  $3.1 \times 10^6$ のメタロセンPE、比較用のチー

グラ PEはプレス温度190°C、分子量が高いMw =  $7.2 \times 10^6$ のメタロセンPEは210°Cである。その後、金型温度120°Cにおいて、圧力10MPaで10分間冷却し、プレスシートを作製した。

### [4] 熔融延伸試験

超高分子量PEの150°Cでの熔融延伸挙動を測定した。恒温槽を付属した(株)エイ・アンド・ディー製テンシロンUTM2.5Tを用い、指示温度が150°Cに達してから5分間保持した後、初期長10mm、延伸速度20m/分で熔融延伸を実施した。

### [5] 引張試験

引張試験は(株)エイ・アンド・ディー製テンシロンRTG-1210を用い、23°Cにおいて、引張速度20m/分(初期長20mm)で実施した。

### [6] 融点、融解熱の測定(DSC)

上記の熔融延伸、引張試験に用いたシートの融点、融解熱を測定した。測定には(株)日立ハイテクサイエンス製DSC6220(熱流束型)を用いた。サンプルを-20°Cに冷却した後、昇温速度10°C/分で220°Cまで昇温した時(1st スキャン)の融点、融解熱を測定した。

### [7] ラメラ晶のTEM観察

超高分子量ポリエチレンシートのラメラ晶を透過型顕微鏡(TEM)で観察した。サンプルシートを熱硬化エポキシ樹脂で包埋し、切削用ブロックを調製した。この切削用ブロックをRuO<sub>4</sub>蒸気中に1日間曝して染色した後、ウルトラミクロトーム(RMC-Boeckeler製ウルトラミクロトームMT-XL)により室温にて切削し、超薄切片を得た。得られた切片を、日本電子製の透過型顕微鏡JEM-2100を用いて、TEM観察を実施した。加速電圧は200kVである。

## 3. 結果・考察

### [1] 分子量、分子量分布の測定

高温GPCにより超高分子量ポリエチレンの分子量分布を測定した(Table 1, Fig. 1)。

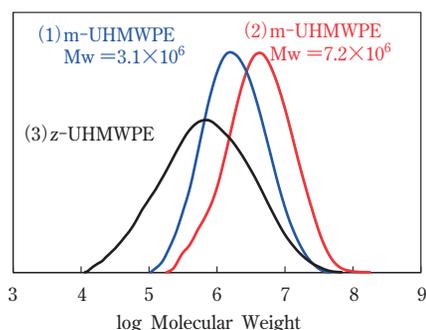
超高分子量メタロセンPEの分子量分布は、いずれもMw/Mnが3であり、超高分子量チーグラPE(Mw/Mn = 8.3)に比べて、分子量分布は狭かった。分子量分布パターンは単峰であり、シングルサイト触媒を用いて合成したPEの特徴を示した。

Table 1 Mn, Mw, Mw/Mn of UHMWPEs

No.	PE	Mn	Mw	Mw/Mn
1	m-UHMWPE <sup>1)</sup>	$2.3 \times 10^6$	$7.2 \times 10^6$	3.1
2	m-UHMWPE <sup>1)</sup>	$1.1 \times 10^6$	$3.1 \times 10^6$	2.8
3	z-UHMWPE <sup>2)</sup>	$2.4 \times 10^5$	$2.0 \times 10^6$	8.3

1) m-UHMWPE : ultra-high molecular weight PE prepared with metallocene catalyst

2) z-UHMWPE : ultra-high molecular weight PE prepared with Ziegler-type catalyst



(1) m-UHMWPE (Mw =  $3.1 \times 10^6$ , Mw/Mn = 2.8)  
 (2) m-UHMWPE (Mw =  $7.2 \times 10^6$ , Mw/Mn = 3.1)  
 (3) z-UHMWPE (Mw =  $2.0 \times 10^6$ , Mw/Mn = 8.3)

Fig. 1 GPC curves of UHMWPEs

## [2] 溶融延伸

150°C (融点より10°C以上高い温度)で超高分子量PEの溶融延伸を実施した。なお、150°Cで分子量が10万前後の一般のHDPE(高密度ポリエチレン)を溶融延伸した場合、延伸により分子鎖の絡み合いが簡単にほぐれてしまうため、非常に小さな応力で破断してしまい、溶融延伸できない。

超高分子量メタロセンPE(m-UHMWPE)の溶融延伸における応力-歪み曲線をFig. 2に示す。

超高分子量メタロセンPEは、延伸に伴い、応力が増大し、平坦部に達する。その後、歪み硬化し、破断に至った。超高分子量メタロセンPEの分子量が高い

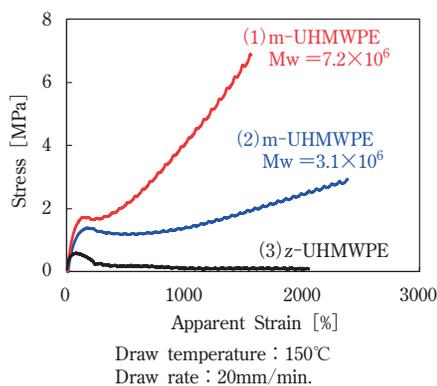


Fig. 2 Stress-strain curves of UHMWPEs

と、平坦部の応力が高く、また、低延伸倍率で、歪み硬化が始まった。歪み硬化は分子量を高くすると大きくなり、それに伴い、溶融破断強度も高くなった。このような溶融延伸時のプロフィールは、分子の絡み合いや配向が影響しているものと考えられる。上原らは、*in-situ*でのX線回折で、PEを溶融延伸した時の配向状態を観察し、延伸倍率の向上に伴い、非晶部の分子鎖の配向や、平坦部から歪み硬化に移行する過程において六方晶、斜方晶等の配向結晶の生成・成長が起きていることを報告している<sup>6), 7)</sup>。本検討においても、溶融延伸時に、配向結晶が生成していると考えられる。

なお、超高分子量チーグララーPE(z-UHMWPE)は、超高分子量メタロセンPEと比較して、平坦部の応力が低く、歪み硬化も起きなかった。超高分子量チーグララーPEは低分子量成分が多いため、本報告の溶融延伸条件(延伸温度、延伸速度)においては、溶融延伸時に緩和が起き、延伸による分子鎖配向や配向結晶化が十分進行しなかったものと考えられる。

## [3] 引張試験

超高分子量ポリエチレンの引張試験(23°C)を実施した。応力-歪み曲線をFig. 3に示す。

超高分子量チーグララーPEと比較して、超高分子量メタロセンPEの降伏強度、破断強度は高かった。また、超高分子量メタロセンPEのMwに依存し、平坦部以降の歪み硬化性、および破断強度が高くなる傾向を示した。一般的には、超高分子量チーグララーPEはMw =  $2 \times 10^6 \sim 4 \times 10^6$ 前後で破断強度が極大値に達するといわれている<sup>8)</sup>が、超高分子量メタロセンPEは、これとは異なる傾向を示した。なお、Mw =  $7.2 \times 10^6$ の超高分子量メタロセンPEの破断強度は70MPaであり、超高分子量チーグララーPEの約1.8倍であった。

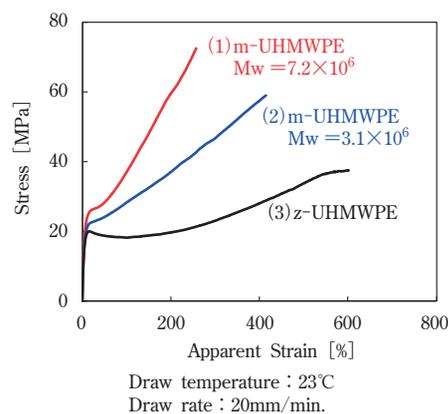


Fig. 3 Stress-strain curves of UHMWPEs

#### [4] 融点、融解熱の測定 (DSC)

高強度化の要因解析を目的に、DSCにより融点、融解熱を測定した (Table 2)。

結晶化度と相関する超高分子量 PE の密度、融解熱は、超高分子量メタロセン PE と比較して、超高分子量チーグラール PE が高かった。超高分子量チーグラール PE は、分子量分布が広く、折りたたみやすい低分子量成分が多く含まれることが密度が高くなった原因と考えられる。一方、融点は、超高分子量メタロセン PE は、超高分子量チーグラール PE より若干高くなった。また、超高分子量メタロセン PE においては分子量に依存していた。

Table 2 DSC results of UHMWPE sheets

No.	UHMWPE	Mw [ $\times 10^6$ ]	Density [kg/m <sup>3</sup> ]	Tm <sup>1)</sup> [°C]	$\Delta H$ <sup>2)</sup> [J/g]
1	m-UHMWPE	3.1	927	136	129
2		7.2	927	137	140
3	z-UHMWPE	2.0	933	135	150

1) Tm : melting point

2)  $\Delta H$  : heat of fusion

#### [5] ラメラ晶の TEM 観察

DSC の融点測定において、ラメラ晶の厚化の可能性<sup>9)</sup>が示唆されたので、超高分子量 PE のラメラ晶を TEM 観察した。ラメラ晶の TEM 画像を Fig. 5 に示す。

超高分子量チーグラール PE のラメラ晶厚みは 17 ~ 27nm であった。これに対して、超高分子量メタロセン PE のラメラ晶厚みは、Mw =  $3.1 \times 10^6$  の超高分子量メタロセン PE が 13 ~ 32nm、Mw =  $7.2 \times 10^6$  の超高分子量メタロセン PE が 30 ~ 42nm であった。特に、引張強度が 70MPa を越えた、Mw =  $7.2 \times 10^6$  の超高分子量メタロセン PE のラメラ晶が厚化していた。

ラメラ厚みの序列は、数平均分子量と相関しており、分子量分布が狭く、数平均分子量が高い超高分子量メ

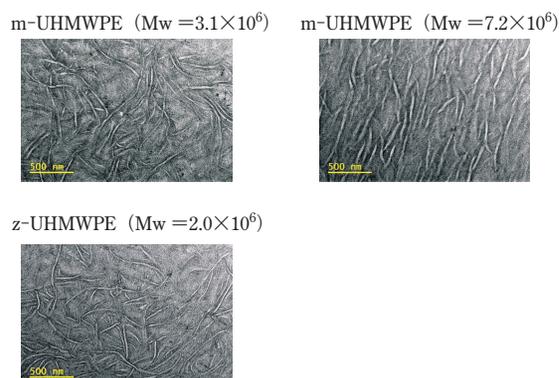


Fig. 4 TEM Images of UHMWPE sheets

タロセン PE は、ラメラ晶が厚化するという特徴を有していると考えられる。すなわち、より分子量の高い超高分子量メタロセン PE を用いて、ラメラ晶を成長させることで、更なる、高強度化が可能であると考えられる。

#### 4. まとめ

分子量分布の狭い超高分子量メタロセン PE の物性を評価した。超高分子量メタロセン PE は、低分子量成分が少ないため、溶融延伸において、分子配向しやすく、また、溶融破断強度が高くなることが判った。また、引張強度は、従来の超高分子量チーグラール PE の 1.8 倍の 70MPa に達した。超高分子量メタロセン PE は、分子末端が少ないため、ラメラが厚化しやすく、ラメラ晶が厚いことが強度アップに寄与していると考えている。

超高分子量メタロセン PE の低分子量成分が少ない、分子末端が少ないという特性は、摺動性、衝撃強度、その他の特性に寄与することが期待でき、更に検討を進めていきたい。

#### 文献

- 1) 大田, 杉山, 高分子成形加工, 38(2), 68 (1989)
- 2) 功刀, 太田, 矢吹, 高強度・高弾性率繊維, 共立出版(株), 26-27 (1988)
- 3) S.M.Kurtz, *The UHMWPE Handbook*, Elsevier, 4-7 (2004)
- 4) 松浦, 三上, ポリエチレン技術読本, (株)工業調査会, 42-43 (2001)
- 5) 鶴田, 内藤, 山本, 東ソー研究・技術報告, 44, 63-67 (2000)
- 6) 上原, 攪上, 山延, 高分子の結晶化制御—研究開発の最前線とその応用—, (株)シーエムシー出版, 114, 2012
- 7) C.Narita, S.Kato, H.Uehara, T.Yamanobe, K.Inatomi and S.Abe, *Polymer Preprints, Japan*, 63 (1), 1359 (2014)
- 8) 例えば, S. M. Kurtz, *The UHMWPE Handbook*, Elsevier, 18 (2004)
- 9) 奥居, 高分子の結晶, 共立出版(株), 73-74 (1993)